

(72) SAUDEMONT, Thierry, FR

(72) SPITZ, Roger, FR

(72) BROYER, Jean-Pierre, FR

(72) MALINGE, Jean, FR

(72) VERDEL, Nathalie, FR

(71) ELF ATOCHEM S.A., FR

(51) Int.Cl.⁶ C08F 4/02, C08F 4/642, C08F 4/64, C08F 10/00

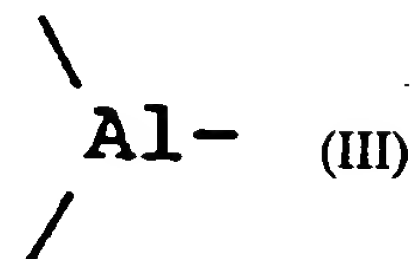
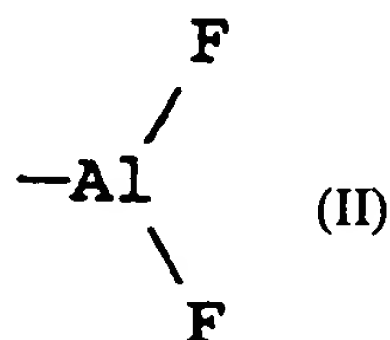
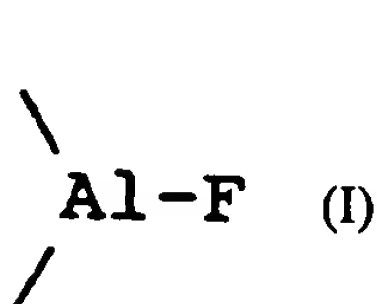
(30) 1997/10/02 (97 12 270) FR

(54) **SUPPORT SOLIDE ACTIVATEUR DES CATALYSEURS**

**METALLOCENES EN POLYMERISATION DES OLEFINES,
SON PROCEDE DE PREPARATION, SYSTEME
CATALYTIQUE ET PROCEDE DE POLYMERISATION
CORRESPONDANTS**

(54) **SOLID SUPPORT FOR ACTIVATING METALLOCENE**

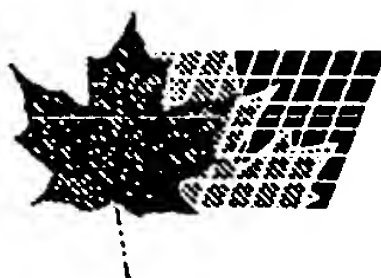
**CATALYSTS IN OLEFIN POLYMERIZATION, ITS
PREPARATION PROCESS, CORRESPONDING CATALYTIC
SYSTEM AND POLYMERIZATION PROCESS**



(57) Ce support solide activateur des métallocènes en tant que catalyseurs dans la polymérisation des oléfines, caractérisé par le fait qu'il consiste en un ensemble de particules de support de composant catalytique solide, formées d'au moins un oxyde minéral poreux, lesdites particules ayant été modifiées pour porter, en surface, des sites acides de Lewis, aluminiques et/ou magnésiens de formule : (voir formule I); (voir formule II) ou -Mg-F, les groupes (voir formule III) provenant d'un agent de fonctionnalisation ayant réagi sur des radicaux -OH portés par les particules de base du support, la réaction de fonctionnalisation ayant été suivie par une réaction de

(57) This solid support for activating metallocenes as catalysts in the polymerization of olefins, characterized by the fact that it consists of a set of solid catalytic support particles, made up of at least one porous mineral oxide, the said particles having been modified to carry on their surface aluminic and/or magnesian Lewis acid sites having the formula: (see formula I); (see formula II) or -Mg-F, the groups (see formula III) resulting from a functionalizing agent that has reacted on -OH radicals borne by support base particles, the functionalization reaction being followed by a fluorination reaction. The catalytic system in the invention includes (a) a





(21)(A1) **2,246,003**
(22) 1998/10/01
(43) 1999/04/02

fluoration. Le système catalytique selon l'invention comprend (a) un catalyseur métallocène, lequel a, le cas échéant, été soumis à une préalkylation. ; (b) un cocatalyseur ; et (c) un support solide activateur du métallocène tel que défini ci-dessus, le cocatalyseur (b) pouvant être absent si le catalyseur métallocène (a) a été préalablement alkylé, le support (c) pouvant avoir été imprégné par le catalyseur métallocène (a), lequel a, le cas échéant, été soumis à un traitement de préalkylation conduit soit avant, soit après la préimprégnation dudit support.

metallocene catalyst, which has been subject, where applicable, to prealkylation; (b) a co-catalyst; and (c) a solid support for activating metallocenes, as defined above, the co-catalyst (b) being potentially absent if the metallocene catalyst (a) was previously alkylated, the support (c) being potentially impregnated by the metallocene catalyst (a), which, where applicable, has been subject to prealkylation treatment conducted either before or after the preimpregnation of the said support.



SUPPORT SOLIDE ACTIVATEUR DES CATALYSEURS MÉTALLOCÈNES EN
POLYMÉRISATION DES OLÉFINES, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION,
SYSTÈME CATALYTIQUE ET PROCÉDÉ DE POLYMÉRISATION
CORRESPONDANTS.

5 La présente invention porte sur un support solide
 activateur des catalyseurs métallocènes utilisés pour la
 polymérisation des oléfines ; sur un procédé de préparation
 d'un tel support ; sur le système catalytique
 correspondant ; ainsi que sur la polymérisation des
10 oléfines, en suspension ou en phase gazeuse, à l'aide d'un
 tel système catalytique.

 Il est bien connu de (co)polymériser l'éthylène et
 des alpha-oléfines en présence d'un système catalyseur
 métallocène/aluminoxane. Le premier système catalytique
15 très actif de ce type qui a été découvert est celui à base
 de zirconocène : Cp_2ZrCl_2 /aluminoxane. Les systèmes
 catalyseurs métallocène/aluminoxane sont solubles dans le
 milieu de polymérisation. Le développement des recherches
 dans ce domaine a conduit à découvrir d'autres catalyseurs
20 métallocènes, comme les métallocènes pontés, lesquels sont
 capables de conduire, dans le cas de la copolymérisation de
 l'éthylène avec les alpha-oléfines, à une meilleure
 homogénéité de répartition des comonomères dans les chaînes
 moléculaires.

25 Les aluminoxanes, en particulier le
 méthylaluminoxane qui est le plus couramment utilisé,
 présentent cependant les inconvénients d'être des produits
 onéreux et instables, responsables en partie de la mauvaise
 morphologie des polymères, ce qui provoque l'encrassement
30 des réacteurs et rend le convoyage très compliqué.

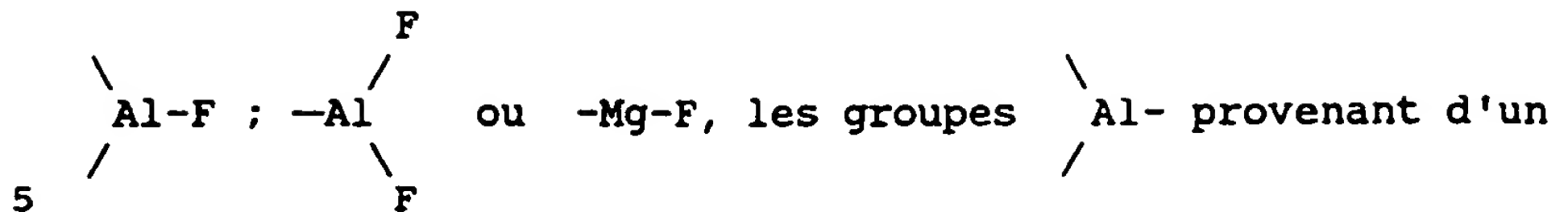
 La Société déposante a recherché à résoudre ce
 problème dans le but de proposer un système catalytique à
 base de métallocène, actif en polymérisation des oléfines,
 n'utilisant pas ou utilisant moins d'aluminoxane que par le
35 passé.

Il est maintenant admis qu'un complexe métallocène a une nature cationique sous sa forme active. Ceci a été vérifié par plusieurs méthodes spectrométriques et par l'équivalence des propriétés de deux polymères produits l'un par le système métallocène/aluminoxane, et, l'autre, par des systèmes métallocène/sels cationiques stables. Le rôle de l'aluminoxane est supposé être l'alkylation du métallocène, l'activation de l'espèce méthylée par formation d'un complexe cationique, et la stabilisation de cette espèce active. De nombreux contre-anions non-coordinants ont été proposés pour remplacer l'aluminoxane dans son rôle d'activateur [J. EWEN, M. ELDER, R. JONES, L. HASPESLAGH, J. ATWOOD, S. BOTT, K. ROBINSON : Makromol. Chem. Macromol. Symp. 48/49, 253 (1991) ; M. BOCHMANN, S. LANCASTER : Organometallics 12, 633 (1993)].

La Société déposante a découvert que le contre-anion du complexe cationique actif pouvait être constitué par un support solide, avantageusement de structure définie et contrôlée comparable à celle des supports employés en catalyse Ziegler-Natta classique pour permettre le développement physique de la polymérisation, ledit support étant fonctionnalisé pour créer des sites acides qui activent le métallocène sans le complexer.

Le support solide selon l'invention, tel que défini ci-après, constitue un support activateur qui a permis d'atteindre des niveaux d'activité en polymérisation des oléfines au moins égaux, mais souvent supérieurs, à l'activité affichée par un système purement homogène.

La présente invention a donc d'abord pour objet un support solide activateur des métallocènes en tant que catalyseurs dans la polymérisation des oléfines, caractérisé par le fait qu'il consiste en un ensemble de particules de support de composant catalytique solide, formées d'au moins un oxyde minéral poreux, lesdites particules ayant été modifiées pour porter, en surface, des sites acides de Lewis, aluminiques et/ou magnésiens, de formule :



agent de fonctionnalisation ayant réagi sur des radicaux -OH portés par les particules de base du support, la réaction de fonctionnalisation ayant été suivie par une réaction de fluoration.

10 L'utilisation directe de fluorures d'aluminium et/ou de magnésium présente des difficultés peu surmontables en termes de réalisation d'un support ayant les propriétés granulométriques et poreuses adéquates.

15 Les oxydes minéraux poreux sont avantageusement choisis parmi la silice, l'alumine et leurs mélanges.

Les particules d'oxyde minéral poreux possèdent, de préférence, au moins l'une des caractéristiques suivantes :

- elles comportent des pores d'un diamètre allant de 7,5 à 30 nm (75 à 300 Å) ;
- elles présentent une porosité allant de 1 à 4 cm³/g ;
- elles présentent une surface spécifique allant de 100 à 600 m²/g; et
- elles présentent un diamètre moyen allant de 1 à 100 μm.

25 Le support, avant sa modification, présente à sa surface des radicaux -OH, en particulier de 0,25 à 10, et, de manière encore davantage préférée, 0,5 à 4 radicaux -OH par nm². Après sa modification, ledit support présente 30 autant de sites acides de Lewis aluminiques et/ou magnésiens au moins partiellement fluorés par nm².

Le support peut être de nature diverse. Suivant sa nature, son état d'hydratation et son aptitude à retenir l'eau, on peut être amené à lui faire subir des traitements 35 de déshydratation plus ou moins intenses, suivant la teneur en radicaux -OH souhaitée en surface.

L'homme du métier peut aboutir par des tests de routine au traitement de déshydratation qu'il convient

d'appliquer au support qu'il a choisi, suivant la teneur en radicaux -OH souhaitée en surface.

Par exemple, si le support est en silice, ce qui est conforme à un mode de réalisation préféré de l'invention, la silice peut être chauffée entre 100 et 1 000°C et, de préférence, entre 140 et 800°C, sous balayage d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon, à la pression atmosphérique ou sous vide, par exemple de pression absolue 1×10^{-2} millibars, pendant par exemple au moins 60 min. Pour ce traitement thermique, la silice peut être mélangée par exemple à du NH_4Cl de façon à accélérer la déshydratation.

Si ce traitement thermique est compris entre 100 et 450°C, il est envisageable de le faire suivre d'un traitement de silanisation. Ce genre de traitement aboutit à greffer, en surface du support, une espèce dérivée du silicium pour rendre plus hydrophobe cette surface. Ce silane peut, par exemple, être un alcoxytrialkylsilane tel que le méthoxytriméthylsilane, un trialcylchlorosilane tel que le triméthylchlorosilane ou le triéthylchlorosilane.

Ce silane est généralement appliqué sur le support en réalisant une suspension de ce support dans une solution organique de silane. Ce silane pourra, par exemple, être en concentration comprise entre 0,1 et 10 moles par mole de radicaux OH sur le support. Le solvant de cette solution pourra être choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques linéaires ou ramifiés comme l'hexane ou l'heptane, les hydrocarbures alicycliques éventuellement substitués comme le cyclohexane, les hydrocarbures aromatiques comme le toluène, le benzène ou le xylène. Le traitement du support par la solution du silane est généralement réalisé entre 50°C et 150°C, pendant 1 à 48 heures et sous agitation.

Après silanisation, le solvant est éliminé, par exemple par siphonnage ou filtration, le support étant alors lavé, de préférence abondamment, par exemple par 0,3 l de solvant par gramme de support.

Le taux surfacique du support en radicaux -OH peut être dosé selon des techniques connues telles que, par

exemple, par réaction d'un organomagnésien comme CH_3MgI sur le support, avec mesure de la quantité de méthane dégagé [Mc Daniel, J. Catal., 67, 71(1981)] ; par réaction du triéthylaluminium sur le support, avec mesure de la quantité d'éthane dégagée [Thèse de Véronique Gachard-Pasquet, Université Claude Bernard - LYON 1, France, 1985, pages 221-224].

Conformément à la présente invention, lesdits sites acide de Lewis aluminiques et/ou magnésiens au moins partiellement fluorés sont formés par la réaction de radicaux -OH portés par les particules de base de support avec au moins un agent de fonctionnalisation choisi parmi :

- les composés de la formule (I) :



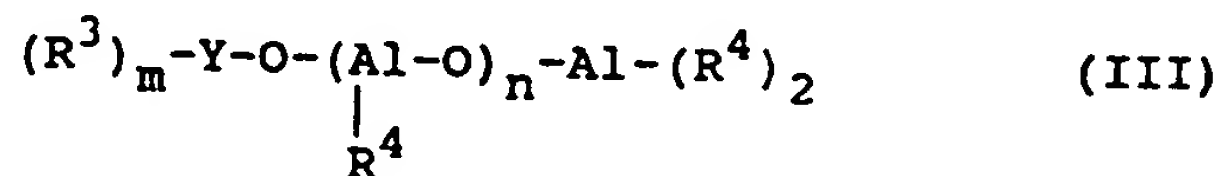
dans laquelle les R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$;

- les composés de la formule (II):



dans laquelle les R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; et

- les composés de la formule (III) :



dans laquelle :

- les R^3 , identiques ou différents représentent chacun un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ou un groupe alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$;
- les R^4 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ou un groupe alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_{12}$;
- Y représente Al ou Si, m valant 2 si Y = Al et 3 si Y = Si ; et

6

- n vaut 0 ou est un entier de 1 à 40, de préférence n valant 0 ou étant un entier de 1 à 20 ;

- les composés de formule (IV) :



dans laquelle :

- les R^5 représentent chacun un groupe alkyle en C_1-C_8 ; et
- p est un entier de 3 à 20,

ladite réaction de fonctionnalisation ayant été suivie par une réaction de fluoration.

15 A titre d'exemples de composés (I), on peut citer ceux dans lesquels les R^1 représentent méthyle, éthyle, butyle et hexyle, l'aluminium pouvant porter 1, 2 ou 3 groupements différents ; un composé (I) préféré est le triéthylaluminium.

20 A titre d'exemples de composés (II), on peut citer ceux dans lesquels R^2 représente méthyle, éthyle et butyle ; un composé (II) préféré est le n-butyl sec.-butyl magnésium.

25 A titre d'exemples de composés (III), on peut citer le dibutoxyaluminotriéthoxysilane $(C_2H_5O)_3Si-O-Al-(OC_4H_9)_2$, le tétraisobutyldialuminoxane $(iBu)_2Al-O-Al(iBu)_2$, et les alkyl aluminoxanes oligomères linéaires, en particulier ceux dans lesquels R^3 et R^4 sont des groupes méthyle.

30 Les composés (IV) sont des alkyl aluminoxanes oligomères cycliques ; on peut citer en particulier ceux dans lesquels R^5 est un groupe méthyle.

La présente invention porte également sur un support fonctionnalisé fluoré, tel qu'il vient d'être

fonctionnalisation portant des radicaux alcoxy R^3 et/ou R^4 . Ce traitement thermique, ou pyrolyse, est avantageusement conduit à environ 200 - 600°C pendant environ 1 - 10 heures. S'il n'était pas réalisé, les groupes alcoxy pourraient être
5 à l'origine de formation d'eau par réaction avec l'oxygène lors d'un traitement d'oxydation qui peut être prévu avant la fluoration finale. On cherche en effet à éliminer toute trace d'eau, car l'eau est susceptible d'altérer ou d'empoisonner le solide.

10 Le traitement d'oxydation qui vient d'être indiqué peut avantageusement consister en un traitement thermique des particules de support fonctionnalisées, en lit fluidisé par l'oxygène, par exemple à 200 - 600°C, pendant 1 - 10 heures. Ce traitement permet d'accroître l'acidité de
15 surface du support, et, en conséquence, les performances du système catalytique.

Les radicaux R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 sont au moins partiellement remplacés par F lors de l'étape finale de fluoration. La fluoration peut se faire par mise en contact
20 avec de l'acide fluorhydrique gazeux des particules de support fonctionnalisées le cas échéant après traitement thermique sous gaz inerte et/ou après oxydation, cette mise en contact étant effectuée pendant un laps de temps d'1 minute à 24 heures, à une température de 20 à 800 °C ;
25 cependant, l'acide fluorhydrique peut être avantageusement remplacé par $(NH_4)_2SiF_6$, auquel cas on mélange avec $(NH_4)_2SiF_6$ pulvérulent les particules de support fonctionnalisées, le cas échéant après traitement thermique sous gaz inerte et/ou après oxydation ; le traitement de
30 fluoration proprement dit avec $(NH_4)_2SiF_6$ consiste notamment à fluidiser légèrement le mélange précité des particules de support et de $(NH_4)_2SiF_6$ avec un gaz inerte tel que l'argon ou l'azote et à conduire un traitement thermique à une température d'environ 300 à 500°C pendant environ 1 à
35 10 heures. De manière général, pour la fluoration, on utilise notamment de 1 à 5% en poids, en particulier 3 à 5% en poids, de fluor par rapport auxdites particules de

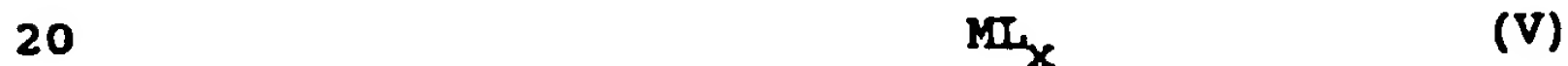
support (au-delà de la valeur de 5% en poids, il y a dégradation du support).

La présente invention porte également sur un système catalytique pour la polymérisation des oléfines, comprenant :

- (a) un catalyseur métallocène, lequel a, le cas échéant, été soumis à une préalkylation ;
- (b) un cocatalyseur ; et
- (c) un support solide activateur du métallocène, tel que défini ci-dessus ou préparé par le procédé tel que défini ci-dessus,

le cocatalyseur (b) pouvant être absent si le catalyseur métallocène (a) a été préalablement alkylé, le support (c) pouvant avoir été imprégné par le catalyseur métallocène (a), lequel a, le cas échéant, été soumis à un traitement de préalkylation conduit soit avant, soit après la préimprégnation dudit support.

Le catalyseur métallocène (a) consiste de façon générale en un composé de formule (V) :



dans laquelle :

- M représente un métal de transition appartenant au groupe 4b de la Classification Périodique selon le Handbook of Chemistry and Physics, 61th edition ;
- L représente un ligand coordonné au métal de transition, au moins un ligand L étant un groupement au squelette de type cycloalcadiényle ;
- x est égal à la valence du métal de transition, les ligands L, dont le nombre est égal à la valence du métal de transition M, étant identiques ou différents.

M est en particulier Ti, Zr ou Hf.

Par "groupement au squelette de type cycloalcadiényle", on entend le groupe cycloalcadiényle lui-même ou un groupement cycloalcadiényle substitué.

De préférence, un groupement cycloalcadiényle est un groupement cyclopentadiényle.

• Lorsque le composé de formule ML_x contient au moins deux groupements au squelette de type cycloalcadiényle, au moins deux de ces groupements peuvent être liés entre eux par un radical bivalent. Chaque radical bivalent peut être un radical alkylène, comme le radical méthylène ($-CH_2-$), le radical éthylène ($-CH_2CH_2-$) ou triméthylène ($-CH_2CH_2CH_2-$), ce radical alkylène pouvant également être substitué, par exemple par au moins un groupement hydrocarboné, comme le radical isopropylidène; le radical bivalent peut également être un groupement silylène ($-SiH_2-$), éventuellement substitué, par exemple par au moins un groupement hydrocarboné, comme c'est le cas pour les radicaux dialkylsilylène (diméthylsilylène), diarylsilylène (diphénylsilylène) ou alkylarylsilylène (méthylphénylsilylène).

• Lorsqu'un groupement cycloalcadiényle est substitué, les substituants sont notamment choisis parmi les groupes alkyle en C_1-C_{20} , alcényle en C_2-C_{20} , aryle et aralkyle. Deux substituants se trouvant dans des positions adjacentes sur un même noyau cycloalcadiényle peuvent être reliés entre eux, formant un cycle aromatique ou non, condensé sur ledit noyau cycloalcadiényle. Dans le cas où ce dernier est un noyau cyclopentadiényle, le cycle condensé résultant peut être un cycle indényle, tétrahydroindényle, fluorényle, octahydrofluorényle.

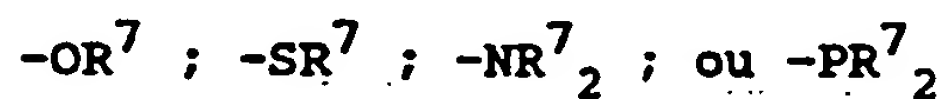
Par ailleurs, au moins un ligand L peut être choisi parmi :

30 - les groupements de formule :



(avec R^6 représentant l'hydrogène ou un groupement choisi parmi les groupements silyle, alkyle ou aryle, ces deux derniers étant éventuellement halogénés) dont une des valences libres est liée à l'atome de métal de transition M, et l'autre valence libre est
 5 liée à un radical bivalent, lui-même lié à un ligand L au squelette cycloalcadiényle ; et

- les groupements de formule :



10 (R^7 ayant la même signification que R^6 ci-dessus) dont la valence libre est liée à un radical bivalent, lui-même lié à un ligand L au squelette cycloalcadiényle ;

des exemples des radicaux bivalents ayant été indiqués ci-
 15 dessus, dans la description des agents pontants de deux ligands cycloalcadiényle.

Des ligands L différents de ceux précédemment cités peuvent être choisis parmi :

- les groupements hydrocarbonés comportant de 1 à
 20 atomes de carbone, tels que des groupes alkyle linéaires ou ramifiés (comme méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle) ; des groupes cycloalkyle (comme cyclopentyle, cyclohexyle) ; des groupes aryle (comme phényle) ; des groupes alkaryle (comme tolyle) ; et des
 25 groupes aralkyle (comme benzyle) ;
- les groupements alcoxy, tels que méthoxy, éthoxy, butoxy et phénoxy ;
- les halogènes, tels que le fluor, le chlore, le brome et l'iode.

30 A titre d'exemples, le catalyseur métallocène peut être choisi parmi les composés suivants :

- le bis(cyclopentadiényl)dichlorozirconium (Cp_2ZrCl_2) ;
- le bis(indényl)dichlorozirconium (Ind_2ZrCl_2) ;

- le bis(n-butylcyclopentadiényl)dichloro zirconium
[(nBuCp)₂ZrCl₂] ;
- 1'éthylènebis (4,5,6,7-tétrahydro-1-indényl)dichloro-
zirconium [Et(THInd)₂ZrCl₂] ;
- 5 • 1'éthylènebis (indényl)dichlorozirconium
[Et(Ind)₂ZrCl₂] ;
- 1'isopropylidène(cyclopentadiényl, fluorényl)dichloro-
zirconium [iPr(Cp)(Flu)ZrCl₂] ;
- 1'isopropylidène bis(tert.-butylcyclopentadiényl)-
10 dichlorozirconium [iPr(tBuCp)₂ZrCl₂] ;
- le diméthylsilyl(3-tert.-butyl-cyclopentadiényl,
fluorényl)dichlorozirconium ;
- le diméthylsilylbisindényl dichlorozirconium
[Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂] ;
- 15 • le bis(cyclopentadiényl)diméthylzirconium
- le bis(indényl)diméthylzirconium (Ind₂ZrMe₂) ;
- 1'éthylènebis(4,5,6,7-tétrahydro-1-indényl)diméthyl-
zirconium ;
- 1'éthylènebis(indényl)diméthylzirconium ;
- 20 • 1'isopropylidène(cyclopentadiényl, fluorényl)diméthyl-
zirconium ;
- le diméthylsilyl(3-tert.-butyl-cyclopentadiényl,
fluorényl)diméthylzirconium ;
- le bis(cyclopentadiényl)diphénylzirconium ;
- 25 • le bis(cyclopentadiényl)dibenzylzirconium ;
- le diméthylsilyl(tétraméthylcyclopentadiényl, tert.-
butyl-amino)dichlorozirconium, ce dernier composé ayant
la formule (CH₃)₂Si((CH₃)₄C₅, (CH₃)₃CN)ZrCl₂ ;
- le diméthylsilyl(tétraméthylcyclopentadiényl, tert.-
30 butyl-amino)diméthyltitane, ce composé ayant pour
formule (CH₃)₂Si((CH₃)₄C₅, (CH₃)₃CN)Ti(CH₃)₂ ;
- le bis(cyclopentadiényl)dichlorotitane ;
- 1'éthylènebis(4,5,6,7-tétrahydro-1-indényl)dichloro-
titane ;
- 35 • 1'éthylènebis(indényl)dichlorotitane ;
- 1'isopropylidène(cyclopentadiényl, fluorényl)dichloro-
titane ;

- le diméthylsilyl(3-tert.-butyl-cyclopentadiényl, fluorényl)dichlorotitane ;
- le bis(cyclopentadiényl)diméthyltitane ;
- l'éthylènebis(4,5,6,7-tétrahydro-1-indényl)diméthyl-
5 titane ;
- l'éthylènebis(indényl)diméthyltitane ;
- l'isopropylidène(cyclopentadiényl, fluorényl)diméthyl-
titane ;
- le diméthylsilyl(3-tert.-butyl-cyclopentadiényl, fluorényl)diméthyltitane ;
10
- le diméthylsilyl(tétraméthylcyclopentadiényl, tert-butyl-amino)dichlorotitane, ce dernier composé ayant pour formule $(\text{CH}_3)_2\text{Si}((\text{CH}_3)_4\text{C}_5, (\text{CH}_3)_3\text{CN})\text{TiCl}_2$.

Quant aux cocatalyseurs (b), ils sont notamment
15 choisi parmi :
(b1) les alkylaluminiums de formule (Ia)



dans laquelle les R^8 , identiques ou différents, représentent alkyle, substitué ou non, comportant de 1
20 à 12 atomes de carbone tel qu'éthyle, isobutyle, n-hexyle et n-octyle ; alcoxy ; aryle ; halogène ; hydrogène ou oxygène ; au moins un R^8 représentant alkyle ;

- (b2) les sesquihalogénures d'aluminium ;
- 25 (b3) les composés de formule (IIIa) consistant en les composés de formule (III) tels que définis ci-dessus, dans laquelle $\text{Y} = \text{Al}$;
- (b4) les composés de formule (IV) tels que définis ci-dessus.

30 A titre d'exemples de cocatalyseur (b), on peut citer le méthylaluminoxane, le triisobutylaluminium et le triéthylaluminium.

Comme cela a été évoqué ci-dessus, le catalyseur métallocène peut être préimprégné sur le support activateur.
35 Cette préimprégnation peut être conduite comme suit :

On place le support activateur en suspension dans un solvant choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, alicycliques ou aromatiques, avec le métallocène. L'opération est réalisée entre 0 et 140°C, pendant 1 h à 10 heures. La proportion de métallocène représente entre 0,01 et 20% en masse par rapport au support activateur. En fin d'opération, le milieu est décanté pour éliminer le surnageant. Le support est alors lavé plusieurs fois, entre 20 et 140°C, par une quantité de solvant comprise entre 50 et 300 ml par gramme de support.

Par ailleurs, comme déjà également évoqué ci-dessus, le métallocène (a) peut avoir été soumis à une préalkylation ; dans le cas où l'on prévoit une préimprégnation du support activateur par le métallocène (a), cette préalkylation peut avoir lieu soit avant, soit après la préimprégnation.

La préalkylation peut être conduite avec un agent alkylant, tel qu'un alkyllithium ou un alkylmagnésium, le groupe alkyle, à chaîne droite ou ramifié, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, dans les conditions suivantes :

Le métallocène ou le solide imprégné sont placés dans un tube de Schlenk contenant 10 à 50 ml d'un solvant choisi parmi les hydrocarbures aliphatiques, alicycliques ou aromatiques, par gramme de support ou pour 10 milligrammes de métallocène. La température du milieu est portée entre -100 et 0°C. On introduit alors entre 1 et 5 moles d'agent alkylant par mole de métallocène. Après l'introduction, on laisse le milieu réactionnel revenir lentement à température ambiante. L'opération complète dure entre 1 et 10 heures.

Dans le système catalytique selon l'invention, le rapport molaire Al du cocatalyseur (b1) ou (b2) au métal de transition du métallocène est notamment de 1 à 10 000, en particulier de 1 à 2 000 ; et le rapport molaire Al du cocatalyseur (b3) ou (b4) au métal de transition du métallocène (a) est notamment de 1 à 10 000, en particulier de 10 à 200. Par ailleurs, le solide activateur est utilisé

de 10 à 110°C, dans un réacteur comportant un lit agité et/ou à lit fluidisé du système catalytique. Dans ce cas, le catalyseur métallocène a été imprégné sur le support activateur et le cocatalyseur est introduit par injection
 5 dans le réacteur ou par imprégnation sur une charge solide injectée dans le réacteur.

Les procédés de polymérisation précités peuvent faire intervenir un agent de transfert de chaîne, de manière à contrôler l'indice de fluidité du polymère à
 10 produire. Comme agent de transfert de chaîne, on peut utiliser l'hydrogène, que l'on introduit en quantité pouvant aller jusqu'à 90% et se situant de préférence entre 0,01 et 60% en moles de l'ensemble oléfine et hydrogène amené au réacteur.

15 Pour le cas où l'on souhaite un excellent contrôle morphologique des particules de polymère, il est recommandé de réaliser une prépolymérisation en suspension ou, de préférence, en phase gazeuse, sur le système catalytique de l'invention, puis d'introduire les particules de prépolymère
 20 ainsi obtenues dans le procédé de (co)polymérisation proprement dit en suspension ou en phase gazeuse. La prépolymérisation est effectuée jusqu'à un degré adapté au procédé de polymérisation dans lequel le prépolymère sera ultérieurement mis en oeuvre.

25 Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les abréviations suivantes ont été utilisées pour les (co)polymères préparés :

30	\overline{Mw}	=	masse moléculaire moyenne en poids
	\overline{Mn}	=	masse moléculaire moyenne en nombre,
			ces masses étant déterminées par SEC
	Mw/Mn	=	polymolécularité
	% mm	=	pourcentage de diades méso, déterminé par RMN.

Les solides activateurs des catalyseurs métallocènes préparés ont été notés d'après les étapes de préparation : SiO_2 /agent de fonctionnalisation/ O_2 (oxygénation)/F (fluoration).

- 5 Les activités et productivités sont considérées comme nulles lorsqu'elles sont inférieures respectivement à 10^2 g/mol.h ou g/mol.

Tous les récipients et réacteurs utilisés ont été purgés par de l'argon et, sauf précision, les synthèses ont
10 été réalisées sous atmosphère d'argon.

S'agissant des (co)polymérisations, en l'absence d'une autre indication, les concentrations sont rapportées à la quantité de solvant utilisé pour la (co)polymérisation.

- 15 Agents de fonctionnalisation des groupes silanol de la silice utilisés :

Di(sec.-butoxy)aluminoxytriéthoxysilane
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-O-Al-(OC}_4\text{H}_9)_2$
 MgBu₂ = n-butyl sec.-butyl magnésium
 TEA = triéthylaluminium

- 20 Catalyseurs métallocènes utilisés :

Cp_2ZrCl_2 , $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$, $\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$,
 $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$: définis ci-dessus.

Cocatalyseurs utilisés :

- 25 MAO = méthylaluminoxane
 TiBA = triisobutylaluminium
 TEA = triéthylaluminium

Dans l'expression de l'activité (il s'agit de l'activité maximum, sauf mention contraire) en g de (co)polymère/g_{cata}.h et de la productivité en g de (co)polymère/g_{cata}, g_{cata} signifie masse de solide
30 activateur + masse de métallocène.

I - POLYMERISATION DE L'ÉTHYLÈNE

Pression : 4 bars

18

Température : 80°C
 Milieu de suspension : 300 cm³ d'heptane

Exemple 1 :

(a) Préparation du solide activateur
 5 SiO₂/Dibutoxyaluminoxutriéthoxysilane/O₂/F

De la silice ayant une surface spécifique de 300 m²/g, commercialisée sous la dénomination "GRACE 332" par la Société Grace est traitée sous vide dynamique selon le programme de température suivant :

- 10 - de 20°C à 100°C en 30 minutes ;
 - de 100°C à 130°C en 30 minutes ;
 - de 130°C à 450°C en 1 heure 30 ;
 - palier à 450°C pendant 2 heures.

15 Ce traitement fournit une silice qui contient 1 mmole d'OH/g. 1 gramme de la silice traitée thermiquement est mis en suspension dans 20 cm³ d'heptane. Cette suspension est traitée par 846 mg de dibutoxyaluminoxutriéthoxysilane (352,5 g/mole) à 50°C pendant 1 heure. En fin de réaction, on ajoute 100 cm³
 20 d'heptane. Après 10 minutes d'agitation, la suspension est décantée pour prélever le surnageant. L'opération de lavage est répétée 3 fois. Après le dernier lavage, la souche est séchée 1 heure à 100°C sous vide dynamique. Cette souche est ensuite traitée en lit fluidisé par l'argon suivant le
 25 programme de température :

- de 20°C à 130°C en 1 heure ;
 - de 130°C à 450°C en 1 heure ;
 - palier à 450°C pendant 1 heure ;
 - de 450°C à 20°C en 2 heures.

30 Cette étape est suivie par un traitement thermique identique au précédent mais en fluidisant la souche avec de l'oxygène.

On ajoute ensuite 62 mg de (NH₄)₂SiF₆ (178 g/mole). Ce mélange, légèrement fluidisé par un
 35 courant d'argon, subit le traitement thermique suivant :
 - de 20°C à 130°C en 1 heure ;

- de 130°C à 450°C en 1 heure ;
- palier à 450°C pendant 1 heure ;
- de 450°C à 20°C en 2 heures.

On obtient ainsi le solide ①.

5 (b) Polymérisation de l'éthylène

Dans un ballon de 1 litre, on place 300 cm³ d'heptane, 0,1 cm³ d'une solution de MAO (1,53 mole/l en aluminium dans le toluène), 17 mg du composé solide ①, 0,9 µmole de Cp₂ZrCl₂. Cette suspension est injectée dans
 10 un réacteur de 500 cm³. La température de polymérisation est de 80°C, et la pression d'éthylène est maintenue à 4 bars durant 60 minutes. On récupère 6,6 g de polyéthylène de :

- $\overline{M}_w = 227\ 000$
- 15 - $\overline{M}_n = 43\ 330$
- $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 5,2$

Exemple 2 :

(a) Préparation du solide activateur SiO₂/MgBu₂/F

La silice utilisée dans cet exemple est identique
 20 à celle de l'Exemple 1 et a subi le même traitement thermique. 4,6 g de cette silice sont mis en suspension dans 20 cm³ d'heptane. Cette suspension est traitée par 13,5 cm³ d'une solution de MgBu₂ dans l'hexane (1 mole/l) à 50°C pendant 1 heure. En fin de réaction, on ajoute 100 cm³
 25 d'heptane. Après 10 minutes d'agitation, la suspension est décantée pour prélever le surnageant. L'opération de lavage a été répétée 3 fois. Après le dernier lavage, la souche est séchée 1 heure à 100°C sous vide dynamique.

On ajoute ensuite 238 mg de (NH₄)₂SiF₆. Ce
 30 mélange, légèrement fluidisé par un courant d'argon, subit le traitement thermique défini à la fin du point (a) de l'Exemple 1.

On obtient ainsi le solide ②.

(b) Polymérisation de l'éthylène

On conduit cette polymérisation comme à l'Exemple 1(b), excepté que l'on utilise 16 mg du composé solide ②.

5 Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 3 :

(a) Préparation du solide activateur $\text{SiO}_2/\text{TEA}/\text{F}$

La silice utilisée dans cet exemple est identique à celle de l'Exemple 1 et a subi le même traitement
10 thermique. 1 g de cette silice est mis en suspension dans 20 cm^3 d'heptane. Cette suspension est traitée par 0,8 cm^3 de TEA (1,5 mole/l dans l'heptane) à 50°C pendant 1 heure. En fin de réaction, on ajoute 100 cm^3 d'heptane. Après 10 minutes d'agitation, la suspension est décantée pour
15 prélever le surnageant. L'opération de lavage est répétée 3 fois. Après le dernier lavage, la souche est séchée 1 heure à 100°C sous vide dynamique.

On ajoute ensuite 62 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (178 g/mole). Ce mélange, légèrement fluidisé par un
20 courant d'azote, subit le traitement thermique défini à la fin du point (a) de l'Exemple 1.

On obtient ainsi le solide ③.

(b) Polymérisation de l'éthylène

On conduit cette polymérisation comme à
25 l'Exemple 1(b), excepté que l'on utilise 14 mg du composé solide ③.

Les résultats sont également rapportés dans le Tableau 1.

Exemple 4 (comparatif) : Polymérisation de l'éthylène en
l'absence de solide activateur de
catalyseur métallocène

On conduit cette polymérisation comme à
5 l'Exemple 1, excepté que l'on n'utilise pas de composé
solide. Le polyéthylène obtenu a les caractéristiques
suivantes :

- $\overline{M}_w = 214\ 600$
- $\overline{M}_n = 30\ 940$
- 10 - $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 6,9$

Les résultats sont également rapportés dans le
Tableau 1.

Exemple 5 :

On conduit une polymérisation de l'éthylène dans les conditions de l'Exemple 1(b), excepté qu'on remplace le MAO par 0,4 cm³ de TiBA (1,4 mole/l dans l'heptane, soit 2 mmoles/l) et que le solide ① a été utilisé à raison de 15 mg au lieu de 17 mg.

Les résultats sont les suivants :

- Activité (gPE/mole Zr.h) : $0,90 \times 10^6$
- Productivité (gPE/mole Zr) : $0,70 \times 10^6$

10 Exemple 6 (Comparatif) :

On conduit une polymérisation de l'éthylène comme à l'Exemple 5, excepté que l'on n'utilise pas de composé solide activateur du catalyseur.

L'activité et la productivité sont nulles.

15 Exemple 7 :

On procède comme à l'Exemple 5, excepté que l'on remplace le TiBA par 1,0 cm³ de TEA (1,5 mole/l dans l'heptane, soit 5 mmoles/l).

Les résultats sont les suivants :

- 20 • Activité (gPE/mole Zr.h) : $0,49 \times 10^6$
- Productivité (gPE/mole Zr) : $0,36 \times 10^6$

Exemple 8 (Comparatif) :

On conduit une polymérisation de l'éthylène comme à l'Exemple 7, excepté que l'on n'utilise pas de composé solide activateur du catalyseur.

Les résultats sont les suivants :

- Activité (gPE/mole Zr.h) : 1100
- Productivité (gPE/mole Zr) : 880

Exemple 9 :

On conduit une homopolymérisation de l'éthylène comme à l'Exemple 5, excepté que l'on remplace les 0,9 μmole de Cp_2ZrCl_2 par 0,9 μmole de $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$.

5 Les résultats sont rapportés dans le Tableau 2.

Exemple 10 :

On conduit une homopolymérisation de l'éthylène comme à l'Exemple 9, excepté que l'on utilise 0,1 mmole/l de TiBA comme cocatalyseur.

10 Les résultats sont rapportés dans le Tableau 2.

Exemple 11 (Comparatif) :

On conduit une homopolymérisation de l'éthylène comme à l'Exemple 9, excepté que l'on n'utilise pas de composé solide activateur du catalyseur.

15 Les résultats sont rapportés dans le Tableau 2.

Tableau 2

Polymérisation de l'éthylène

Catalyseur métallocène : $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ à raison de 3 $\mu\text{moles/l}$
Solide activateur du catalyseur (excepté pour l'Exemple 11) = solide Φ à raison de 10 mg

Exemple	Cocatalyseur (mmol/l)	Activité (gPE/molZr.h)	Productivité (gPE/molZr)
9	TiBA (2)	$1,06 \times 10^6$	$6,67 \times 10^5$
10	TiBA (0,1)	$6,72 \times 10^6$	$4,08 \times 10^5$
11 (comparatif)	TiBA (2)	$1,89 \times 10^5$	$1,57 \times 10^5$

Tableau 3

Polymérisation de l'éthylèneCatalyseur métallocène : $\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$ à raison de 3 $\mu\text{moles/l}$ Solide activateur du catalyseur (excepté pour l'Exemple 15) = solide O à raison de 7,5 mg

Exemple	Cocatalyseur (mmole/l)	Activité (gPE/molZr.h)	Productivité (gPE/molZr)
12	TiBA (2)	$2,37 \times 10^6$	$1,38 \times 10^6$
13	TiBA (0,5)	$2,46 \times 10^6$	$1,40 \times 10^6$
14	TiBA (0,1)	$1,32 \times 10^7$	$7,37 \times 10^6$
15 (comparatif)	TiBA (2)	0	0

Exemple 16 :

On conduit une homopolymérisation de l'éthylène comme à l'Exemple 5, excepté que l'on remplace les 0,9 μ mole de Cp_2ZrCl_2 par 0,9 μ mole de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ et que l'on utilise le cocatalyseur TiBA à raison de 5 mmoles/l.

Les résultats sont les suivants :

- Activité (gPE/molZr.h) : $2,02 \times 10^6$
- Productivité (gPE/mol Zr) : $1,88 \times 10^6$

Exemple 17 (Comparatif) :

On conduit une homopolymérisation de l'éthylène comme à l'Exemple 16, excepté que l'on n'utilise pas ce composé solide activateur de catalyseur.

L'activité et la productivité sont nulles.

Exemple 18 :

(a) Préparation du solide activateur : solide ①

On procède comme à l'Exemple 1(a).

(b) Préimprégnation du solide par Cp_2ZrCl_2

417 mg de solide ① sont ensuite mis en suspension dans 50 cm^3 de toluène avec 70 mg de Cp_2ZrCl_2 à 70°C pendant 15 heures. En fin d'opération, le milieu est décanté pour éliminer le surnageant. On pratique 4 lavages au toluène à 70°C pendant 15 minutes. Chaque lavage est entrecoupé d'une décantation suivie de l'élimination du surnageant. Finalement, on pratique un séchage à 40°C pendant 40 minutes.

On obtient le solide ①'.

(c) Polymérisation de l'éthylène

Dans un ballon de 1 litre, on place 300 cm^3 d'heptane, 0,10 cm^3 de MAO (1,53 mole/l en aluminium dans le toluène), 10 mg de solide préimprégné ①'. Cette

suspension est injectée dans un réacteur de 500 cm³. La température de polymérisation est de 80°C et la pression d'éthylène, de 4 bars. En 60 minutes, on récupère 2,2 g de polyéthylène.

5 Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau 4.

Exemples 19 et 20 :

On a procédé comme à l'Exemple 18, excepté que l'on a utilisé les solides activateurs respectivement ② et
10 ③ pour obtenir les solides respectivement ②' et ③'.

A l'Exemple 19, on a utilisé 1,19 g de solide activateur ② et 55 mg de Cp₂ZrCl₂.

A l'Exemple 20, on a utilisé 877 mg de solide activateur ③ et 80 mg de Cp₂ZrCl₂.

15 Les résultats sont rapportés dans le Tableau 4.

Exemple 21 :(a) Préparation du solide activateur

On procède comme pour le solide ② de l'Exemple 2(a).

5 (b) Préalkylation du métallocène

80 mg de Cp_2ZrCl_2 sont solubilisés dans 20 cm^3 de toluène. La température de la solution est ensuite abaissée à -80°C . On ajoute alors goutte à goutte 0,35 cm^3 de méthyllithium (1,6 mole/l dans l'éther). A la fin de
10 l'addition, on laisse le milieu réactionnel revenir doucement à la température ambiante. Après décantation, on prélève le surnageant.

(c) Préimprégnation

Le solide ② de l'étape (a) et le surnageant de
15 l'étape (b) sont mélangés dans 30 cm^3 d'heptane. La suite de la préimprégnation est fidèle à celle de l'Exemple 18(b).

(d) Polymérisation de l'éthylène

On conduit la polymérisation de l'éthylène en procédant comme à l'Exemple 18(c).

20 Les résultats obtenus sont les suivants :

- % de Zr imprégné sur le solide : 1,60
- Cocatalyseur : MAO à raison de 0,5 mmole/l
- Activité (gPE/molZr.h) : $2,85 \times 10^6$
- Activité (gPE/g_{cata}.h) : 500.

25 Exemple 22 :(a) Préparation du solide activateur

On procède comme pour le solide ② de l'Exemple 2(a).

(b) Préimprégnation du métallocène

On procède comme à l'Exemple 18(b).

(c) Préalkylation de métallocène

Le solide préimprégné est mis en suspension dans
 5 20 cm³ de toluène. La température de la suspension est
 ensuite abaissée à -80°C. On ajoute alors goutte à goutte
 0,14 cm³ de méthyllithium (1,6 mole/l dans l'éther). A la
 fin de l'addition, on laisse le milieu réactionnel revenir
 doucement à température ambiante. Après décantation, on
 10 élimine le surnageant. Le solide est séché à 40°C pendant
 30 minutes.

(d) Polymérisation

On conduit la polymérisation de l'éthylène en
 procédant comme à l'Exemple 18(c).

15 Les résultats sont les suivants :

- % de Zr imprégné sur le solide : 0,60
- Cocatalyseur : MAO à raison de 0,5 mmole/l
- Activité (gPE/molZr.h) : $3,64 \times 10^6$
- Activité (gPE/g_{cata}.h) : 240.

20 Exemple 23 :

On procède comme à l'Exemple 1, excepté que l'on
 utilise le cocatalyseur TiBA à la place du cocatalyseur MAO,
 toujours à raison de 0,5 mmole/l.

Les résultats sont indiqués dans le Tableau 6.

25 Exemples 24 à 29 (Comparatifs) :

On a répété l'Exemple 23, excepté qu'on a utilisé,
 comme solide activateur, la silice SiO₂ calcinée selon la
 technique de l'Exemple 1(a) ou une silice modifiée d'une
 manière différente de celle selon la présente invention :
 30 par fluoration de SiO₂ ou de
 SiO₂/dibutoxyaluminoxytriéthoxysilane par (NH₄)₂SiF₆ dans le

cas des Exemples respectivement 25 et 27 ; en s'arrêtant aux stades respectivement SiO_2 /Dibutoxyaluminoxytriéthoxysilane et SiO_2 /Dibutoxyaluminoxytriéthoxysilane/ O_2 dans le cas des Exemples respectivement 26 et 28 ; par chloration de
 5 SiO_2 /Dibutoxyaluminoxytriéthoxysilane/ O_2 par NH_4Cl dans le cas de l'Exemple 29.

Les modes opératoires des Exemples 25, 27 et 29 peuvent être résumés comme suit :

Exemple 25

10 On utilise la silice de l'Exemple 1 ayant subi le traitement thermique initial (silice contenant 1 mmole d' OH/g).

A 2 g de cette silice, on ajoute 140 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ et on fait subir au mélange, légèrement fluidisé
 15 par un courant d'argon, le traitement thermique indiqué à la fin de l'Exemple 1(a).

Exemple 27

On procède comme à l'Exemple (1a) excepté que l'on ajoute 62 mg de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ à la souche fonctionnalisée par
 20 le dibutoxyaluminoxytriéthoxysilane, séchée 1 heure à 100°C sous vide dynamique, et on fait subir au mélange, légèrement fluidisé par un courant d'argon, le traitement thermique indiqué à la fin de l'Exemple 1(a). Le traitement thermique à l'oxygène de l'Exemple 1(a) n'est pas effectué ici.

25 Exemple 29

On procède comme à l'Exemple 1(a) excepté que l'on remplace $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ par NH_4Cl .

Les résultats sont également indiqués dans le Tableau 5.

Tableau 5

Polymérisation de l'éthylèneCatalyseur métallocène : Cp₂ZrCl₂ à raison de 3 µmoles/l

Cocatalyseur : TiBA à raison de 0,5 mmole/l

Quantité de solide activateur

Exemple	Solide activateur	Productivité (gPE/molZr)
23	SiO ₂ /Dibutoxyaluminoxytriéthoxysilane/O ₂ /F	6,20 x 10 ⁵
24 (comp.)	SiO ₂	0
25 (comp.)	SiO ₂ /F	0
26 (comp.)	SiO ₂ /Dibutoxyaluminoxytriéthoxysilane	0
27 (comp.)	SiO ₂ /Dibutoxyaluminoxytriéthoxysilane/F	9,76 x 10 ⁴
28 (comp.)	SiO ₂ /Dibutoxyaluminoxytriéthoxysilane/O ₂	0
29 (comp.)	SiO ₂ /Dibutoxyaluminoxytriéthoxysilane/O ₂ /Cl	0

Exemple 33 (comparatif) :

On procède comme à l'Exemple 32, excepté que l'on n'utilise pas de solide activateur de catalyseur.

Les résultats sont également indiqués dans le
5 Tableau 6.

4 bars d'éthylène. Après 30 minutes de polymérisation, on obtient 20,2 g de polymère.

Les résultats sont indiqués dans le Tableau 7.

Exemple 37 (Comparatif) :

5 On procède comme à l'Exemple 35, excepté que le catalyseur métallocène est utilisé à raison de 0,5 μ mole/l et que le TiBA est remplacé par MAO utilisé à raison de 0,5 mmole/l, en respectant les proportions d'aluminium.

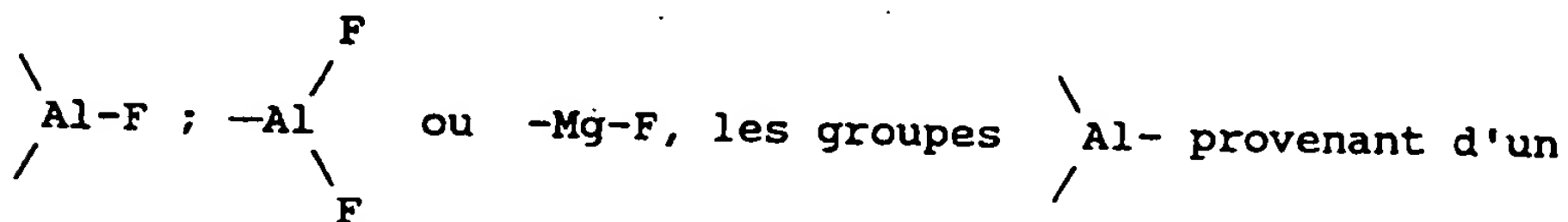
10 On récupère 14,6 g de copolymère après 30 minutes de polymérisation.

Les résultats sont également rapportés dans le Tableau 7.

ABRÉGÉ

SUPPORT SOLIDE ACTIVATEUR DES CATALYSEURS MÉTALLOCÈNES EN POLYMÉRISATION DES OLÉFINES, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION, SYSTÈME CATALYTIQUE ET PROCÉDÉ DE POLYMÉRISATION CORRESPONDANTS.

Ce support solide activateur des métallocènes en tant que catalyseurs dans la polymérisation des oléfines, caractérisé par le fait qu'il consiste en un ensemble de particules de support de composant catalytique solide, formées d'au moins un oxyde minéral poreux, lesdites particules ayant été modifiées pour porter, en surface, des sites acides de Lewis, aluminiques et/ou magnésiens, de formule :

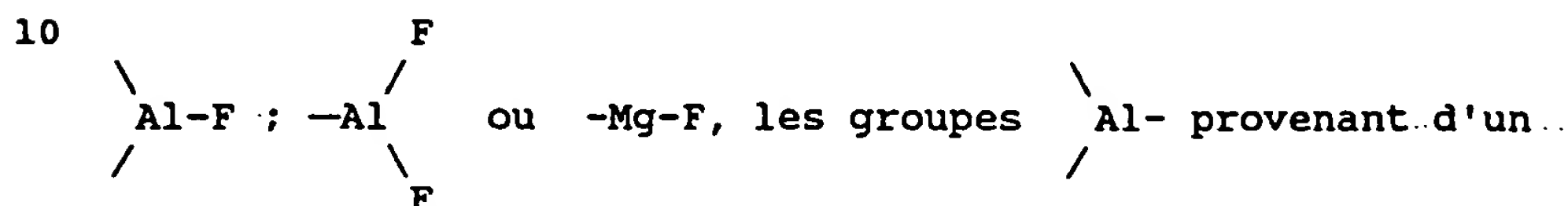


agent de fonctionnalisation ayant réagi sur des radicaux -OH portés par les particules de base du support, la réaction de fonctionnalisation ayant été suivie par une réaction de fluoration.

Le système catalytique selon l'invention comprend (a) un catalyseur métallocène, lequel a, le cas échéant, été soumis à une préalkylation ; (b) un cocatalyseur ; et (c) un support solide activateur du métallocène tel que défini ci-dessus, le cocatalyseur (b) pouvant être absent si le catalyseur métallocène (a) a été préalablement alkylé, le support (c) pouvant avoir été imprégné par le catalyseur métallocène (a), lequel a, le cas échéant, été soumis à un traitement de préalkylation conduit soit avant, soit après la préimprégnation dudit support.

REVENDICATIONS

1 - Support solide activateur des métallocènes en tant que catalyseurs dans la polymérisation des oléfines, caractérisé par le fait qu'il consiste en un ensemble de
 5 particules de support de composant catalytique solide, formées d'au moins un oxyde minéral poreux, lesdites particules ayant été modifiées pour porter, en surface, des sites acides de Lewis, aluminiques et/ou magnésiens, de formule :



15 agent de fonctionnalisation ayant réagi sur des radicaux -OH portés par les particules de base du support, la réaction de fonctionnalisation ayant été suivie par une réaction de fluoration.

20 2 - Support selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les oxydes minéraux sont choisis parmi la silice, l'alumine et leurs mélanges.

3 - Support selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que les particules comportent des pores d'un diamètre allant de 7,5 à 30 nm.

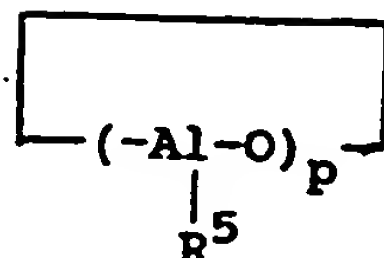
25 4 - Support selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les particules présentent une porosité allant de 1 à 4 cm³/g.

5 - Support selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que les particules présentent une
 30 surface spécifique allant de 100 à 600 m²/g.

6 - Support selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait qu'elles présentent un diamètre moyen allant de 1 à 100 µm.

7 - Support selon l'une des revendications 1 à 6,
 35 caractérisé par le fait que les particules présentent à leur surface, de 0,25 à 10, notamment de 0,5 à 4, desdits sites acides de Lewis aluminiques et/ou magnésiens au moins partiellement fluorés par nm².

- les composés de formule (IV) :



(IV)

5 dans laquelle :

- les R^5 représentent chacun un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_8$; et
- p est un entier de 3 à 20,

ladite réaction de fonctionnalisation ayant été suivie par
10 une réaction de fluoration.

9 - Support selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le composé (I) est le triéthylaluminium.

10 - Support selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le composé (II) est le n-butyl sec.-butyl
15 magnésium.

11 - Support selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le composé (III) est le dibutoxyaluminoxyltriéthoxysilane $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-O-Al-(OC}_4\text{H}_9)_2$, le tétraisobutyldialuminoxane $(\text{iBu})_2\text{Al-O-Al(iBu)}_2$, et les
20 alkyl aluminoxanes oligomères linéaires, en particulier ceux dans lesquels R^3 et R^4 sont des groupes méthyle.

12 - Support tel que défini à l'une des revendications 1 à 11, préimprégné par un catalyseur métallocène, ledit catalyseur métallocène ayant été le cas
25 échéant soumis à un traitement de préalkylation conduit avant ou après la préimprégnation dudit support.

13 - Procédé de préparation d'un support solide activateur des métallocènes en tant que catalyseurs dans la polymérisation des oléfines, caractérisé par le fait que
30 l'on soumet à une fonctionnalisation un ensemble de particules de support de composant catalytique solide, formées d'au moins un oxyde minéral poreux et portant, en surface, des radicaux $-\text{OH}$, en utilisant un agent de fonctionnalisation capable de greffer sur lesdites
35 particules des sites acides de Lewis aluminiques et/ou

- (c) un support solide activateur du métallocène, tel que défini à l'une des revendications 1 à 11 ou préparé par le procédé tel que défini à l'une des revendications 13 à 26,
- 5 le cocatalyseur (b) pouvant être absent si le catalyseur métallocène (a) a été préalablement alkylé, le support (c) pouvant avoir été imprégné par le catalyseur métallocène (a), lequel a, le cas échéant, été soumis à un traitement de préalkylation conduit soit avant, soit après la
- 10 préimprégnation dudit support.

28 - Système catalytique selon la revendication 27, caractérisé par le fait que le catalyseur métallocène (a) est choisi parmi les composés de formule (V) :



- 15 dans laquelle :
- M représente un métal de transition appartenant du groupe 4b de la Classification Périodique ;
 - L représente un ligand coordonné au métal de transition, au moins un ligand L étant un groupement au squelette
 - 20 de type cycloalcadiényle ; et
 - x est égal à la valence du métal de transition, les ligands L, dont le nombre est égal à la valence du métal de transition M, étant identiques ou différents ;
 - lorsque le composé (V) contient au moins deux
 - 25 groupements au squelette de type cycloalcadiényle, au moins deux de ces groupements pouvant être liés entre eux par un radical bivalent ;
 - lorsqu'un groupement au squelette cycloalcadiényle est substitué, les substituants pouvant être choisis parmi
 - 30 les groupes alkyle en C₁-C₂₀, alcényle en C₂-C₂₀, aryle et aralkyle, deux substituants se trouvant dans des positions adjacentes sur un même noyau cyclopentadiényle pouvant être reliés entre eux, formant un cycle aromatique ou non, condensé sur ludit
 - 35 noyau cycloalcadiényle, et, dans le cas où ce dernier

(b4) les composés de formule (IV) tels que définis à la revendication 8.

30 - Système catalytique selon la revendication 29, caractérisé par le fait que le
5 cocatalyseur (b) est choisi parmi le méthylaluminoxane, le triisobutylaluminium et le triéthylaluminium.

31 - Système catalytique selon l'une des revendications 27 à 30, caractérisé par le fait que le rapport molaire Al du cocatalyseur (b1) ou (b2) au métal de
10 transition du métallocène est de 1 à 10 000, en particulier de 1 à 2 000 ; et le rapport molaire Al du cocatalyseur (b3) ou (b4) au métal de transition du métallocène (a) est de 1 à 10 000, en particulier de 10 à 200.

32 - Système catalytique selon l'une des
15 revendications 27 à 31, caractérisé par le fait que le solide activateur est utilisé à raison de 0,01 à 2 000 mg, en particulier de 0,01 à 200 mg, par μ mole de catalyseur métallocène.

33 - Procédé d'homopolymérisation ou de
20 copolymérisation des oléfines, en suspension ou en phase gazeuse, en présence d'un système catalytique tel que défini à l'une des revendications 27 à 32.

34 - Procédé selon la revendication 33, caractérisé par le fait qu'on utilise des oléfines en
25 C_2-C_{20} , en particulier des alpha-oléfinés telles que l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-hexène, le 3-méthyl-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-décène, le 1-tétradécène.

35 - Procédé selon la revendication 34, caractérisé par le fait que l'oléfine à (co)polymériser est
30 l'éthylène.

36 - Procédé selon l'une des revendications 33 à 35, conduit en suspension, caractérisé par le fait que, dans un réacteur, on introduit une suspension en milieu inerte,
35 tel qu'un hydrocarbure aliphatique, du système catalytique, la concentration du métallocène (a) étant de 0,5 μ mole/l à 10 μ moles/l, celle du cocatalyseur (b) étant de 0,01 à

5 mmoles/l, la quantité de solide activateur étant de 0,5 à 1000 mg/l, puis on introduit la ou les oléfines sous une pression de 1 à 250 bars, la (co)polymérisation étant conduite à une température de -20°C à 250°C, pendant un laps
5 de temps de 5 minutes à 10 heures.

37 - Procédé selon la revendication 36, caractérisé par le fait que l'on introduit le ou les oléfines sous une pression de 0,5 à 60 bars, et l'on opère à une température de 10°C à une température légèrement
10 inférieure à la température de fusion du polymère.

38 - Procédé selon l'une des revendications 33 à 35, conduit en phase gazeuse, caractérisé par le fait qu'on injecte la ou les oléfines sous une pression de 1-60 bars, à une température de 10 à 110°C, dans un réacteur comportant
15 un lit agité et/ou à lit fluidisé du système catalytique.

39 - Procédé selon l'une des revendications 33 à 38, caractérisé par le fait qu'on opère en présence d'un agent de transfert de chaîne, tel que l'hydrogène.

40 - Procédé selon l'une des revendications 33 à
20 39, caractérisé par le fait qu'on conduit d'abord une prépolymérisation en suspension ou, de préférence, en phase gazeuse, sur le système catalytique tel que défini à l'une des revendications 27 à 32, puis on introduit les particules de prépolymère ainsi obtenues dans le procédé de
25 (co)polymérisation proprement dit en suspension ou en phase gazeuse.